

Erzeugung und Nachweis des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾

Nils Wiberg*, Matthias Link und Gerd Fischer

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 12. September 1988

Keywords: Silaethenes / Bromotris(silyl)methane derivatives

Bromotrisilylmethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (**4–13**; Tab. 1) entstehen durch Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{HSi})\text{CM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) mit Brom bzw. Brom/Chlor ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) sowie durch Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ mit KHF_2 ($\text{X} = \text{F}$), H_2O oder MeOH ($\text{X} = \text{OH}, \text{OMe}$), MeLi ($\text{X} = \text{Me}$), BuLi/Br_2 ($\text{X} = \text{Bu}$), PhLi/Br_2 oder $\text{PhLi}/\text{PhOLi}/\text{Br}_2$ ($\text{X} = \text{Ph}, \text{OPh}$). PhLi , BuLi und $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ reagieren mit den Bromotrisilylmethanen unter Br/M -Austausch zu Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM}$, die protolytisiert, alkyliert und bromiert werden können [Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ mit $\text{Y} = \text{H}, \text{R}, \text{Br}$; **4–23**, Tab. 1]. Für $\text{X} = \text{Halogen}$ existiert das Gleichgewicht $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM} \rightleftharpoons \text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) + MX . Das Silaethen **3** bildet sich in Et_2O bei -78°C ($\text{X}/\text{M} = \text{Br}/\text{Li}$) bzw. Raumtemperatur ($\text{X}/\text{M} = \text{F}/\text{Li}, \text{Br}/\text{Na}$) reversibel in kleiner Konzentration, bei höheren Temperaturen irreversibel (Bildung von Folgeprodukten von **3**). Die intermediäre Existenz von **3** wurde auf chemischem Wege durch Abfangen von **3** u. a. mit RLi (Bildung von Insertionsprodukten in die $\text{R}-\text{Li}$ -Bindung), $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (Bildung eines als **3**-Quelle dienenden $[2+4]$ -Cycloaddukts), $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (Bildung eines $[2+3]$ -Cycloaddukts) und insbesondere 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (Bildung von Diels-Alder- und En-Reaktionsprodukten) wahrscheinlich gemacht, wobei in letzterem Falle Produkte und Ausbeuten unabhängig von der **3**-Quelle sind. Mit dem Übergang von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) zu **3** ist keine prinzipielle, sondern nur eine graduelle Änderung der Reaktivität verbunden (**3** ist Lewis-acider als **1**).

Der vor einigen Jahren von uns aufgefundene einfache Zugang (Gl. 1) zum thermolabilen Silaethen **1**^{2–4)} regte dazu an, auf analogem Wege durch thermische Eliminierung von LiX andere Silaethene zu erzeugen. Mit **2** konnten wir dann in der Folgezeit auf diese Weise eine ungesättigte Siliciumverbindung gewinnen, die sich von **1** durch Ersatz zweier Methyl- gegen sperrige *tert*-Butylgruppen ableitet (**2** lagert sich in das bei Raumtemperatur metastabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}t\text{Bu}_2)$ um⁵⁾; **1** stabilisiert sich selbst bei tiefen Temperaturen durch Dimerisierung).

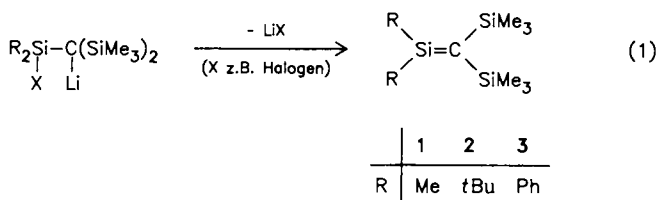
Als weitere, durch „thermische Salzeliminierung“ gemäß Gl. (1) erzeugbare Substanz stellen wir nachfolgend das Silaethen **3** vor. Seine Synthese interessierte u. a. im Zusammenhang mit der Frage, ob ein Ersatz der beiden Methylsubstituenten am ungesättigten Siliciumatom in **1** durch aromatische Reste ebenfalls zu einer Stabilisierung des ungesättigten Systems führt. Auch sollte geklärt werden, welche Änderungen der allgemeinen Reaktivität (z. B. der Lewis-Acidität) mit einem derartigen Substituententausch im ungesättigten System verbunden sind.

Auf eine mögliche Bildung des Silaethens **3** als reaktives Zwischenprodukt der in Methanol als Solvens durchgeführten Reak-

Generation and Detection of the Silaethene $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ¹⁾

Bromotrisilylmethanes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (**4–13**; Table 1) are formed by the reaction of $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{HSi})\text{CM}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) with bromine or with bromine/chlorine ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) and also by treating $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ with KHF_2 ($\text{X} = \text{F}$), H_2O or MeOH ($\text{X} = \text{OH}, \text{OMe}$), MeLi ($\text{X} = \text{Me}$), BuLi/Br_2 ($\text{X} = \text{Bu}$), PhLi/Br_2 or $\text{PhLi}/\text{PhOLi}/\text{Br}_2$ ($\text{X} = \text{Ph}, \text{OPh}$). PhLi , BuLi , and $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ convert the bromotrisilylmethanes by Br/M exchange into compounds $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM}$, which may be protolyzed, alkylated, and brominated [formation of $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ with $\text{Y} = \text{H}, \text{R}, \text{Br}$; cf. **4–23**, Table 1]. For $\text{X} = \text{halogen}$ the equilibrium $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM} \rightleftharpoons \text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**) + MX exists. Thereby, silaethene **3** is formed in Et_2O at -78°C ($\text{X}/\text{M} = \text{Br}/\text{Li}$) or at room temperature ($\text{X}/\text{M} = \text{F}/\text{Li}, \text{Br}/\text{Na}$), respectively, reversibly in low concentrations and at higher temperatures irreversibly (formation of secondary products of **3**). The intermediacy of **3** has been established chemically by trapping **3** with (for example) RLi (formation of insertion products in the $\text{R}-\text{Li}$ bond), $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (formation of a $[2+4]$ cycloadduct, which may serve as a source of **3**), $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$ (formation of a $[2+3]$ cycloadduct), and particularly 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (formation of Diels-Alder and ene reaction products). In the last case products and yields are independent of the origin of **3**. From $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) to **3** there is only a gradual (but no principal) change of silaethene reactivity (**3** is more Lewis acidic than **1**).

tion $\text{Ph}_2\text{SiHal}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3 + \text{OMe}^- \rightarrow \text{Hal}^- + \text{Me}_3\text{SiOMe} + \mathbf{3}$ [Folge: $\mathbf{3} + \text{MeOH} \rightarrow \text{Ph}_2\text{SiOMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$] wiesen 1978 Eaborn et al.⁶⁾ hin. **3** ist nach Eaborn et al.⁷⁾ offensichtlich auch Intermediat der unter Me_3SiF -Eliminierung erfolgenden thermischen Zersetzung von $\text{Ph}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ oberhalb 300°C ; es stabilisiert sich unter den Thermolysebedingungen durch Isomerisierung (vgl. hierzu auch Lit.⁸⁾).



Die zur Erzeugung von **3** nach Gl. (1) benötigten Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ lassen sich mit Vorteil aus bromierten Vorstufen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ durch Reaktion mit Lithiumorganen gewinnen. Die betreffenden siliciumfunktionellen Bromotrisilylmethane, über deren Darstellung zunächst berichtet wird, stellen somit wichtige Zwischenprodukte auf dem Wege zum Silaethen **3** dar.

Tab. 1. Darstellung sowie Kenndaten einiger Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}^{\text{a)}$

Verb. ^{a)} Nr.	X	Y	Darstellung (Ausbeute)	Schmp. [°C]	¹ H-NMR ^{b)}			¹³ C(¹ H)-NMR (CDCl ₃) ^{d)}			²⁹ Si-NMR (CDCl ₃)	
					c)	Me ₃ Si	X	Y	Me ₃ Si	Ph ₂ Si	X	Me ₃ Si
								Si ₃ C	i/o/m/p C	Y		
<u>4</u>	F	Br	<u>6</u> + KHF ₂ (89%)	102	E	0.052d ^{e)}	-	-	1.40d ^{e)}	135.5d/134.8d	-	6.00d ^{e)}
					B	0.131d ^{e)}	-	-	29.99d ^{e)}	127.8d/130.2d ^{e)}	-	-13.00d ^{e)}
					T	0.091d ^{e)}	-	-				
<u>5</u>	Cl	Br	<u>10</u> + Cl ₂ (88%)	107	E	0.098	-	-	1.91	135.2/135.7	-	6.70
					B	0.168	-	-	32.06	127.5/130.1	-	-6.33
					T	0.148	-	-				
<u>6</u>	Br	Br	<u>10</u> + Br ₂ ^{f)} (96%)	113	E	0.136	-	-	2.33	134.8/136.5	-	6.92
					B	0.203	-	-	32.12	127.5/130.1	-	-5.44
					T	0.216	-	-				
<u>7</u>	OH	Br	<u>6</u> + H ₂ O (93%)	119	E	0.046	5.69	-	1.78	137.2/135.2	-	5.22
					B	0.138	2.34	-	32.88	127.6/129.7	-	-19.14
					T	0.053	2.63	-				
<u>8</u>	OMe	Br	<u>6</u> + MeOH (90%)	95	E	0.079	3.69	-	2.00	135.7/136.4	52.88	5.35
					B	0.206	3.47	-	31.99	127.4/129.7	-	-14.72
					T	0.079	3.72	-				
<u>9</u>	OPh	Br	<u>27</u> + PhOLi + Br ₂ (10%)		E	0.095	m	-	1.94	134.5/136.6	g)	5.98
					B	0.215	m	-	31.93	127.4/130.0	-	-20.65
					T	0.069	m	-				
<u>10</u>	H	Br	<u>28</u> + Br ₂ (73%)	98	E	0.057	5.31	-	1.44	135.9/136.1	-	5.68
					B	0.112	5.44	-	30.80	127.8/129.8	-	-14.53
					T	0.166	5.40	-				
<u>11</u>	Me	Br	<u>6</u> + MeLi (95%)	122	E	0.060	0.920	-	2.30	138.0/135.9	0.210	5.16
					B	0.095	0.840	-	32.60	127.4/129.2	-	-14.40
					T	0.101	0.980	-				
<u>12</u>	Bu	Br	<u>6</u> + 2 BuLi + Br ₂ (86%)	81	E	0.060	m ^{h)}	-	2.82	135.4/136.9	i)	5.30
					B	0.152	m ^{h)}	-	33.79	127.4/129.3	-	-8.77
					T	0.088	m ^{h)}	-				
<u>13</u>	Ph	Br	<u>6</u> + 2 PhLi + Br ₂ (95%)	98	E	0.098	m	-	3.28	136.1/137.8	vgl. SiPh ₂	5.60
					B	0.190	m	-	31.75	127.2/129.3	-	-13.33
					T	0.173	m	-				
<u>14</u>	F	H	<u>26</u> + H ₂ O (95%)	55	E	0.035d ^{k)}	-	-	3.00d ^{k)}	136.5d/134.3d	-	-0.01 ^{k)}
					B	0.119d ^{k)}	-	-	4.91d ^{k)}	127.8d/130.0d ^{k)}	-	6.30 ^{k)}
					T	0.039d ^{k)}	-	-				
<u>15</u>	Br	H	<u>27</u> + HBr ^{l)} (100%)	fest	E	0.019	-	0.477	2.98	136.7/134.6	-	0.83
					B	0.089	-	0.421	5.10	127.8/129.9	-	9.41
					T	0.080	-	0.532				
<u>16</u>	OH	H	<u>27</u> + H ₂ O (78%)	80	E	-0.005	5.00	-0.005	3.21	139.4/134.2	-	-0.05
					B	0.094	1.89	0.067	4.56	127.6/129.3	-	-4.47
					T	0.047	2.26	0.134				
<u>17</u> ⁶⁾	OMe	H	<u>27</u> + MeOH (83%)	81	E	0.019	3.48	0.112	3.28	136.9/135.3	51.36	-0.19
					B	0.147	3.33	0.147	4.19	127.6/129.4	-	-2.68
					T	0.063	3.50	0.156				
<u>18</u>	OPh	H	<u>27</u> + PhOLi + MeOH (65%)	80	E	0.076	m	0.240	3.32	136.4/135.3	m)	0.11
					B	0.173	m	0.272	5.38	127.6/129.7	-	-5.04
					T	0.208	m	0.369				
<u>19</u>	H	H	<u>28</u> + H ₂ O (85%)	42	E	0.019	5.06 ⁿ⁾	-0.063 ⁿ⁾	2.69	136.6/135.5	-	0.99
					B	0.094	5.29 ⁿ⁾	0.146 ⁿ⁾	0.16	127.8/129.2	-	-15.22
					T	0.113	5.18 ⁿ⁾	0.046 ⁿ⁾				

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb. a)		Darstellung (Ausbeute)	Schmp. [°C]	¹ H-NMR ^{b)}			¹³ C(¹ H)-NMR (CDCl ₃) ^{d)}			²⁹ Si-NMR (CDCl ₃) ^{e)}	
Nr.	X			Y	c)	Me ₃ Si	X	Y	Me ₃ Si	Ph ₂ Si	X
							Si ₃ C	Ph ₂ Si	i/o/m/p C	Y	Ph ₂ Si
20	Me	H	<u>27</u> + MeLi, + MeOH (95%)	68	E -0.060 B 0.010 T -0.062	0.774 0.735 0.786	0.060 0.133 0.049	3.19 1.35	140.2/135.5 127.6/128.6	-2.31 -	0.17 -9.46
21	Bu	H	<u>6</u> + 2 BuLi + MeOH (66%)	ö1	E -0.010 B 0.078 T -0.013	m ^{o)} m ^{o)} m ^{o)}	0.002 0.005 0.023	3.69 1.48	138.6/135.5 127.5/128.8	p) -	0.20 -7.18
22	Ph	H	<u>6</u> + 2 PhLi + MeOH (80%)	80	E -0.056 B 0.064 T -0.056	m m m	0.255 0.321 0.259	1.00 3.52	137.5/136.3 127.5/129.0	- -	0.20 -10.14
23	C ₄ H ₇ ^{q)}	H	<u>6</u> + BuLi (17%)	ö1	E -0.014 B 0.064 T -0.012	m ^{r)} m ^{r)} m ^{r)}	0.054 0.103 0.058	3.65 1.55	138.0/135.4 127.5/128.9	s) -	0.17 -6.94
24	Me	Me	<u>6</u> + 2 MeLi (95%)	104	E -0.072 B -0.019 T 0.079	0.823 0.773 0.992	1.60 1.52 1.74	1.22 0.53	139.6/135.4 127.5/128.7	-1.40 15.31	4.45 -11.52
25	Bu	Bu	<u>6</u> + 2 BuLi (29%)	ö1	E 0.048 B 0.172 T 0.093	m ^{t)} m ^{t)} m ^{t)}	m ^{t)} m ^{t)} m ^{t)}	3.78 8.96	137.1/137.0 127.1/128.7	u) u)	2.58 -7.24
26	F	Li	<u>4</u> + PhLi (100%)	w)	E -0.114d ^{v)}	-	-	7.40d ^{v)} v)	143.9d/135.3d 127.5d/128.7d ^{v)}	- -	-10.26 ^{v)} -3.73 ^{v)}
27	Br	Li	<u>6</u> + PhLi (100%)	w)	E -0.155	-	-	-	-	-	-
28	H	M	Ph ₂ SiHCl + M + (Me ₃ Si) ₂ CBr ₂ (100%)	w)	THF -0.160 THF -0.101	5.18	(M = Li) (M = Na)	-	-	-	-

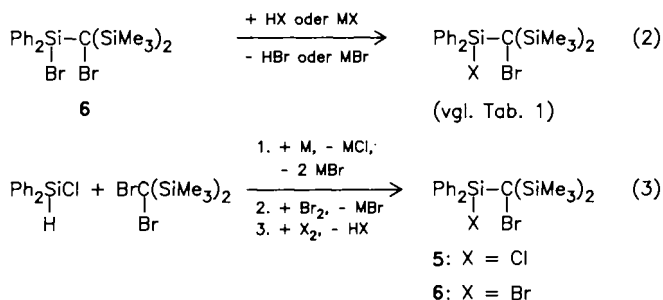
a) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ mit X = F, Cl, Br, I, OMe, H und Y = SiMe₃ vgl. Lit.⁶⁾. - b) Singulets, wenn nicht anderes vermerkt, Aromatenmultipletts der Ph₂Si- (Ph₃Si) Gruppen im Bereich $\delta = 7.0-7.5$ (m-, p-H) und $7.5-8.2$ (o-H). - c) Solvenzien: E = Diethylether, B = Benzol (C₆D₆), T = Trichlormethan (CDCl₃), THF = Tetrahydrofuran. - d) Signalzuordnung u. a. über ¹H-Off-Resonance-entkoppelte ¹³C-NMR-Spektren. - e) $J_{\text{HF}} = 0.7$ Hz; $J_{\text{CF}} = 1.0$ (SiMe₃), 20.0 (Si₃C), 14.2/3.9/1.0/klein Hz (SiPh₂); $J_{\text{SiF}} = 0.4$ (SiMe₃), 285 Hz (SiPh₂). ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -160.0$. - f) Darstellung kann ohne Isolierung von **28** und **10** aus Ph₂SiHCl, (Me₃Si)₂CBr₂, Li oder Na nach Gl. (3) erfolgen: 38% (Li), 51% (Na). - g) 155.2/119.9/129.2/121.3 (i,o,m,p-C). - h) E: 0.822 (SiCH₂), verdeckt (C₃H₇); B: 0.792 (SiCH₂), 1.15-1.69 (C₃H₇); T: 0.873 (SiCH₂), 1.21-1.66 (CH₂CH₂), 1.24 (CH₃). - i) 14.90 (SiCH₂), 26.70/26.88 (2 -CH₂-), 13.68 (CH₃). - j) $J_{\text{HF}} = 0.6$ Hz; $J_{\text{CF}} = 1.0$ (SiMe₃), 13.2 (Si₃C), 17.1/2.0/klein/klein Hz (SiPh₂); $J_{\text{SiF}} = 3.4$ (SiMe₃), 283 Hz (SiPh₂); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -156.8$ ($J_{\text{HF}} = 9.8$ Hz). - k) Auch aus **28** + HCl oder **19** + Br₂. - l) 155.3/120.0/129.1/121.0 (i/o/m/p-C). - m) $J_{\text{SiH,CH}} = 3.4$ Hz. - n) E: verdeckt (Bu); B: 0.860 (SiCH₂), 1.08-1.65 (C₃H₇); T: 0.903 (SiCH₂), 1.13-1.58 (CH₂CH₂), 1.20 (CH₃). - o) 16.19 (SiCH₂), 27.01/27.05 (2 -CH₂-), 13.75 (CH₃). - p) CH₂CH₂CH=CH₂. - q) E: verdeckt (SiCH₂CH₂), 5.88 (-CH=), 4.82/4.96 (=CH₂); B: 1.39 (SiCH₂), 2.23 (-CH₂-), 5.91 (-CH=), 4.92/5.07 (=CH₂); T: 1.31 (SiCH₂), 2.17 (-CH₂-), 5.94 (-CH=), 4.89/5.04 (=CH₂). - r) 15.50 (SiCH₂), 28.83 (-CH₂-), 141.6 (-CH=), 112.7 (=CH₂). - s) E: 0.831 (SiCH₂, CH₃ von CBu), verdeckt (2 CH₂CH₂, CH₃ von SiBu), 2.05 (CCH₂); B: 0.808 (SiCH₂), 1.10-1.66 (2 CH₂CH₂, CH₃ von SiBu), 2.16 (CCH₂), 0.860 (CH₃ von CBu); T: 0.902 (SiCH₂, CH₃ von CBu), 1.07-1.62 (2 CH₂CH₂), 1.18 (CH₃ von SiBu), 2.05 (CCH₂). - t) 15.13 (SiCH₂), 24.23/26.83/26.83/31.60/32.64 (5 -CH₂-), 13.68/13.90 (2 CH₃). - u) J_{HF} klein (breites Signal); ¹³C/²⁹Si-NMR in Et₂O: Si₃CLi nicht beobachtet; $J_{\text{CF}} = 1.2$ (SiMe₃), 26.9/klein/klein/klein Hz (SiPh₂); $J_{\text{SiF}} = 1.0$ (SiMe₃), 240 Hz (SiPh₂); ⁷Li-NMR (Et₂O): $\delta = -0.55$ ($h_{1/2} = 6.1$ Hz); ¹⁹F-NMR (Et₂O): $\delta = -139.2$. - w) Nicht isoliert.

Darstellung und Charakterisierung einiger Bromtrisilylmethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ (Y = Br) und verwandter Verbindungen (Y = H, Alkyl)

Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ entstehen nach Gl. (2) aus der Dibromverbindung **6** durch Reaktion mit protonenaktiven Stoffen HX (z.B. H₂O, MeOH) oder Alkalimetallsalzen MX sowie Lithiumorganyle (vgl. hierzu Tab. 1, Lit.³⁾ und weiter unten). Die Verbindung **6** ist ihrerseits wie **5** nach Gl. (3) auf dem Wege über Ph₂SiH-CM-

$(\text{SiMe}_3)_2$ (**28**; M = Li, Na) und Ph₂SiH-CBr(SiMe₃)₂ (**10**) zugänglich.

In Tab. 1 sind die von uns synthetisierten Bromtrisilylmethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ zusammen mit der Darstellung sowie einigen Kenndaten aufgeführt. Es handelt sich um farblose, kristalline bzw. ölig-flüssige (X = Bu), in organischen Solvenzien gut lösliche Verbindungen, die unter Normalbedingungen thermisch sowie gegen Luft stabil und selbst im Falle **4-6** nicht hydrolyseempfindlich sind.



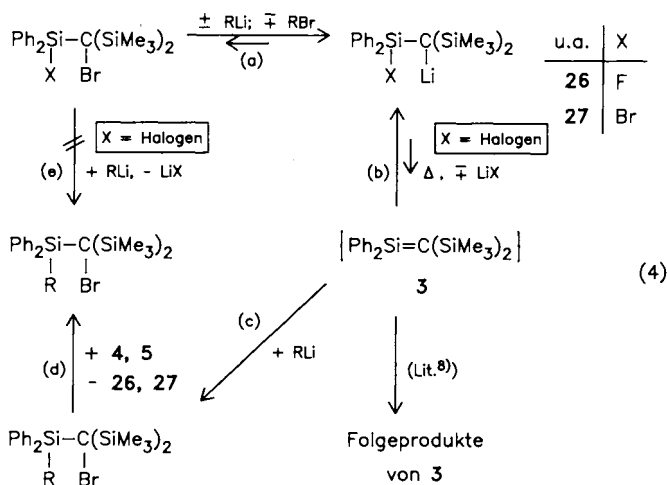
Tab. 1 enthält zudem Darstellung und Kenndaten einiger ebenfalls farblos, kristalliner bzw. ölig-flüssiger (X = Butyl, Butenyl, OMe) Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ (Y = H, Alkyl, Li; vgl. hierzu auch nächstes Unterkapitel).

Bemerkungen zu den NMR-Daten (vgl. Tab. 1) der Trisilylmethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ (Y = Br, H, Alkyl). $^1\text{H-NMR}$: Wie im Falle der Trisilylmethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CY}$ ³⁾ liegt auch im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ das Me_3Si -Signal der Verbindungen mit Y = H bei höherem Felde als das der Verbindungen mit Y = Br. Das CH-Signal von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CH}$ erscheint bei tieferem Felde als bei $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CH}$ (gleiches X). Man beobachtet zudem Tieffeldverschiebung des CH-Signals (i) im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{R}_2\text{XSi})\text{CH}$ (R = Ph, Me) nach Ersatz eines in der Reihe H/Alkyl/OMe/Oph, Ph, Br links- durch einen rechts-stehenden Substituenten X und (ii) im Falle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_n\text{Me}_{3-n})\text{SiCH}$ mit steigendem n (vgl. Tab. 1 und Lit.³⁾). Von den beiden Multipletts der Phenylprotonen ist das der *m*- und *p*-Wasserstoffe im Bereich $\delta = 7.0-7.5$ lagemäßig wenig, das der *o*-Wasserstoffe im Bereich $\delta = 7.5-8.2$ stärker von X und Y abhängig. - $^{13}\text{C-NMR}$: Die Me_3Si - und Ph_2Si -Signallagen der Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ werden durch X und Y weit weniger als die CY-Signallagen beeinflusst (der Einfluß von Y ist im letzteren Falle sehr groß) (vgl. Tab. 1). $^{29}\text{Si-NMR}$: Die Lage des Me_3Si -Signals der Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CY}$ wird durch X weniger als durch Y beeinflusst (Hochfeldverschiebung beim Ersatz von Y = Br durch Y = Alkyl und insbesondere Y = H). Im Falle des Ph_2Si -Signals bewirkt X in der Reihenfolge X = Br < Cl < F < OMe < OH < OPh und X = Bu < Me, Ph, H zunehmende Hochfeldverschiebung. Entsprechendes bewirkt ein Ersatz von Y = H durch Y = Alkyl und insbesondere Y = Br.

Erzeugung des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (3)

Lithiumorganische Verbindungen RLi (R = z. B. Me, Bu, Ph) reagieren mit den Bromtrisilylmethanen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ in Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) bei -78°C und darunter ähnlich wie mit den Bromtrisilylmethanen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CBr}$ ³⁾ unter *Br/Li-Austausch* (Gl. 4a). In entsprechender Weise führt die Umsetzung von $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ bei -78°C unter *Br/Na-Austausch* zu $t\text{Bu}_3\text{SiBr}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CNa}$. Die gemäß Gl. (4a) gebildeten Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ mit X = Halogen (vgl. Tab. 1) sind thermolabil; sie zersetzen sich im Sinne der Gl. (1) unter LiX -Eliminierung in das Silaethen **3** (Gl. 4b), welches sich seinerseits im Zuge seiner Bildung in stabilere Folgeprodukte umwandelt (vgl. hierzu auch Lit.³⁾. Analoges gilt für $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CNa}$. (Bezüglich des Nachweises der intermediären Existenz von **3** vgl. nachstehendes Unterkapitel, bezüglich der thermischen Stabilisierung von **3** weiter unten und Lit.⁸⁾)

Die Lithiumverbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X = Halogen) sind weniger thermolabil als entsprechende Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (jeweils gleiches X), wobei in beiden Reihen die Bromverbindungen (X = Br) instabiler sind als die Fluorverbindungen (X = F). Beispielsweise zersetzt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{FSi})\text{CLi}$ (**26**, haltbar bei Raumtemp.) erst ab ca. 50°C und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CLi}$ (**27**, haltbar bei -78°C) ab ca. -50°C , während $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CLi}$ bei Raumtemperatur (X = F) bzw. -78°C (X = Br) unter Bildung von Folgeprodukten des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**1**) zerfällt (Solvens jeweils Et_2O)⁴⁾. Stabiler als **27** in Et_2O ist nicht nur **26** in Et_2O , sondern auch **27** in THF bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CNa}$ in $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$ (Zerfall um Raumtemp.), während **26** in Benzol instabiler ist als **26** in Et_2O .



Die Lithiumorganyle $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X = Halogen, OR, H, Organyl) sind sehr hydrolyseempfindlich und reagieren mit protonenaktiven Substanzen HZ rasch unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CH}$ und LiZ bzw. unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{ZSi})\text{CH}$ und LiX . So wird etwa $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{FSi})\text{CLi}$ (**26**) durch $\text{HZ} = \text{HOH}$ unter Li/H-Austausch in **14** übergeführt, $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CLi}$ (**27**) durch $\text{HZ} = \text{HBr}$ unter Li/H-Austausch in **15** bzw. durch $\text{HZ} = \text{HOH}$ oder HOME unter Li/H- sowie X/Z-Austausch in **16** oder **17** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X = H, Me, Bu, Ph) durch $\text{HZ} = \text{HOME}$ unter Li/H-Austausch in **19-22**. Ähnlich leicht wie die Protonierung erfolgt die Bromierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (X = H, Me, Bu, Ph) zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (**10-13**). Auch wird $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CLi}$ durch MeBr selbst bei -78°C rasch alkyliert (Bildung von **24**), während sperrigeres BuBr erst bei Raumtemperatur hinsichtlich $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BuSi})\text{CLi}$ alkylierend wirkt (Bildung von **25**). Bezüglich einiger Kenndaten der durch Protonierung und Alkylierung gewonnenen Verbindungen **14-25** vgl. Tab. 1.

Außer unter *Br/Li-Substitution* (Gl. 4a) vermögen Lithiumorganyle RLi (R z. B. = Me, Bu, Ph) mit Bromtrisilylmethanen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (X = Halogen) zusätzlich unter *X/R-Austausch* zu reagieren (Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{RSi})\text{CBr}$, vgl. hierzu Lit.³⁾). So entstehen bei langsamer Zugabe äquimolarer Mengen MeLi , BuLi bzw. PhLi zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ (**6**) in Et_2O die Bromtrisilylmethane **11**, **12** bzw. **13** zu 100, 34 bzw. 0% (die mit BuLi erhaltenen Lösungen, welche neben BuBr die Verbindungen **27** und **12** enthalten, sind

stabil: **12** verwandelt sich — offensichtlich unter Mitwirkung von **27** — in **23**⁸⁾.

Der eigentliche Substitutionsschritt des X/R-Austauschs besteht nicht in einer assoziativ-aktivierten Verdrängung von X^- in $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) durch R^- ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion; vgl. Gl. 4e), sondern in einer dissoziativ-aktivierten Substitution von X^- in $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ durch R^- im Sinne der Gl. (4b, c). Benötigtes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ bildet sich zunächst gemäß Gl. (4a). Daraus durch X/R-Austausch hervorgehendes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{RSi})\text{CLi}$ wird dann anschließend von nicht umgesetztem $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ unter Li/Br-Austausch in $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{RSi})\text{CBr}$ verwandelt. Für diesen Substitutionsmechanismus spricht insbesondere der Befund, daß bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ mit RLi in Anwesenheit von Silylaziden als sehr guten „Fängern“ für das Silaethen **3** — anders als in Abwesenheit — keine X/R-Austauschprodukte entstehen, sondern [2 + 3]-Cycloaddukte der Azide mit **3**⁸⁾. Somit muß der X/R-Austausch über freies Silaethen **3** verlaufen, das gemäß Gl. (4b) durch LiX-Eliminierung aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ entsteht und gemäß Gl. (4c) unter RLi -Addition weiterreagiert.

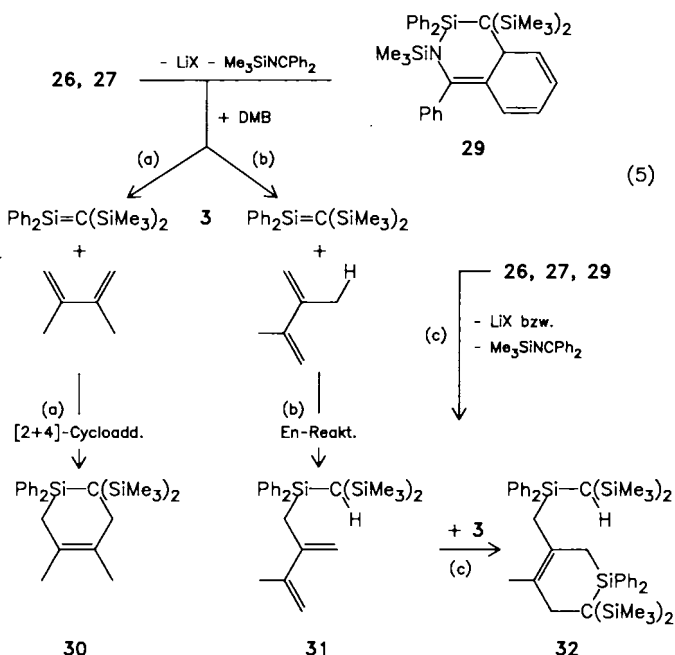
Die lithiumorganischen Verbindungen RLi wirken hier nach — wie viele andere Stoffe (vgl. nachfolgendes Unterkapitel sowie Lit.⁸⁾) — als Fänger für **3**: sie entziehen als aktive 3-Reaktanden das Silaethen **3** dem Gleichgewicht (4c). Gibt man dementsprechend zu einer auf -78°C gekühlten etherischen Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CBr}$ (**6**) RLi ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}, \text{Ph}$) in doppelt-stöchiometrischer Menge, so entsteht quantitativ $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{RSi})\text{CLi}$ (als Folge der Reaktion von **6** mit MeLi wird letztendlich **24** erhalten, da gebildetes $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CLi}$ von gleichzeitig gebildetem MeBr bereits bei -78°C — wie weiter oben ausgeführt — rasch alkyliert wird).

Der im Hinblick auf die $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM}$ -Synthese ($\text{X} = \text{Halogen}$; $\text{M} = \text{Alkalimetall}$) unerwünschte X/R-Austausch läßt sich — wie auch Untersuchungen an $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{CM}$ lehren³⁾ — durch „Metallierung“ von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ (i) bei niedrigen Temperaturen (Verschiebung des Gleichgewichts $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM} \rightleftharpoons \mathbf{3} + \text{MX}$ auf die linke Seite), (ii) unter Verwendung verdünnter RM -Lösungen (langsameres Zutropfen von RM zu den $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ -Lösungen und (iii) mit rasch unter Br/Li-Austausch und/oder langsam mit **3** reagierenden Metallorganen RM zurückdrängen (PhLi lithiiert rascher als BuLi ³⁾; $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ bildet aus sterischen Gründen kein Substitutionsprodukt; sperriges $t\text{BuLi}$ ist weniger geeignet, weil die im Zuge des Br/Li-Austauschs erzeugten Produkte, $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ und $t\text{BuBr}$, unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CH}$, LiBr und $\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$ weiterreagieren können^{3,9)}. Da mit dem Ersatz eines Solvens durch ein basischeres Lösungsmittel ($\text{C}_6\text{H}_6 < \text{Et}_2\text{O} < \text{THF}$) die Metastabilität von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ wächst (s. weiter oben), erhöht sich darüber hinaus bei Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ mit RLi in Medien steigender Basizität das Ausmaß des Br/Li-Austausches zu Ungunsten des X/R-Austausches (z. B. erfolgt die Lithiierung von **6** mit MeLi bzw. BuLi in Et_2O zu 0 bzw. 66%, in THF zu 57 bzw. 100%).

Nachweis des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**3**)

Für eine intermediäre Bildung von **3** im Zuge der thermischen Zersetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CM}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$, $\text{M} = \text{Alkalimetall}$) spricht der Befund, daß sich **3** durch

geeignete Reaktanden abfangen läßt. Als Beispiel sei die Reaktion mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) näher besprochen [für zahlreiche weitere, **3** beweisende Abfangreaktionen vgl. Umsetzungen von **26**, **27** mit RLi , $t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (Exp. Teil) sowie Lit.⁸⁾]: Zersetzt man $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ (**26**, **27**) in Anwesenheit von DMB bei 50°C ($\text{X} = \text{F}$) bzw. -78°C ($\text{X} = \text{Br}$), so entstehen die Verbindungen **30**–**32** (Gl. 5). Die Bildung letzterer Produkte läßt sich in einfacher Weise über eine En-Reaktion des Silaethens **3** mit DMB (Gl. 5a, Produkt **31**) bzw. über eine [2 + 4]-Cycloaddition von **3** mit DMB oder mit **31** (Gl. 5a oder c; Produkte **30** oder **32**) interpretieren.



Der in Gl. (5) postulierte Mechanismus wird dadurch gestützt, daß die Produkte **30**–**32** unabhängig von der Art der **3**-Quellen entstehen. Beispielsweise bilden sie sich auch bei der thermischen Zersetzung einer etherischen Lösung von **29** bei 100°C in Anwesenheit von DMB nach Gl. (5c) (vgl. Exp. Teil sowie Lit.^{8,10)}. Zersetzt man hierbei unterschiedliche **3**-Quellen (z. B. **27** oder **29**) unter gleichen Bedingungen (übereinstimmende Eduktkonzentrationen, Reaktionstemperaturen, Solvenzien), so bilden sich **30**–**32** zudem in gleichem Ausbeuteverhältnis¹¹⁾. Letzteres Ergebnis deutet auf die Bildung jeweils der gleichen Reaktionszwischenstufe, nämlich **3**.

Der Nachweis der intermediären Existenz von **3** im Zuge des Zerfalls von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) läßt sich auf kinetischem Wege wegen der Komplexität des Reaktionsgeschehens (s. weiter unten) weniger leicht führen. Zwar erfolgt der Zerfall der betreffenden **3**-Quellen in Anwesenheit von Silaethenfängern näherungsweise nach erster Reaktionsordnung; doch steigt die Geschwindigkeit des Zerfalls mit der Aktivität der Fänger (z. B. $\text{DMB} < t\text{Bu}_2\text{MeSiN}_3 < \text{PhLi}$)^{8,13)}. Auch zersetzt sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ nach höherer als der ersten Ordnung.

Abschließende Bemerkungen

Das oben und an anderer Stelle^{4,9)} besprochene zusammenfassend und weiterführend läßt sich abschließend fol-

gendes zur Thermolyse von Verbindungen des Typs $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{R}_2\text{XSi})\text{ClI} = \text{R}'\text{Li}$ ($\text{R} = \text{Organylrest}$; $\text{X} = \text{Haloge}$ n) bemerken: Lösungen von $\text{R}'\text{Li}$ enthalten jeweils auch geringe Gleichgewichtsmengen an Silaethenen $\text{R}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ und LiX . Mit steigender Temperatur wachsen die Anteile an Silaethenen und LiX ; sie sind schließlich so hoch, daß sich die *Silaethen-Folgeprodukte* (vgl. unten und Lit.^{4,8)} meßbar rasch bilden. Die Metastabilität von $\text{R}'\text{Li}$ hängt also nicht nur von der Geschwindigkeit der Silaethenstabilisierung ab, sondern zudem von der durch X , R , das Solvens sowie die Temperatur bestimmten Lage des Gleichgewichts $\text{R}'\text{Li} \rightleftharpoons \text{Silaethen} + \text{LiX}$ ¹⁴. Eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung $\text{R}'\text{Li}$ ist wohl dafür mitverantwortlich, daß die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{R}_2\text{XSi})\text{ClI}$ in THF langsamer als in Et_2O thermolisieren (jeweils gleiches R , X) bzw. daß die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{R}_2\text{XSi})\text{ClI}$ mit $\text{X} = \text{F}$ langsamer als solche mit $\text{X} = \text{Br}$ (jeweils gleiches R) oder Verbindungen mit $\text{R} = \text{Ph}$ langsamer als solche mit $\text{R} = \text{Me}$ (jeweils gleiches X) zerfallen. Somit besagt der Befund, daß sich $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{PhXSi})\text{ClI}$ weniger rasch zersetzt als $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{ClI}$ (gleiches X , gleiche Reaktionsbedingungen) in Beantwortung einer eingangs gestellten Frage nicht notwendigerweise, daß das Silaethen **3** metastabiler ist als **1**; ebensogut könnte **3** als stärkere Lewis-Säure das Anion X^- fester als **1** binden, womit $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{ClI}$ weniger leicht als $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Me}_2\text{XSi})\text{ClI}$ in Silaethen und LiX dissoziieren würde (bezüglich der Lewis-Acidität von **1** vgl. Lit.¹⁵).

Mit vielen Reaktanden (z. B. DMB, R_3SiN_3 , RLi , $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$; s. oben und Lit.^{8,16}) zersetzt sich das im Gleichgewicht mit $\text{R}'\text{Li}$ stehende Silaethen zu *Silaethen-Abfangprodukten* um. Die Bildung der Fängerprodukte erfolgt in den betreffenden Fällen also rascher, d. h. bereits bei kleinerer Konzentration des mit $\text{R}'\text{Li}$ im Gleichgewicht stehenden Silaethens als die Bildung der Silaethen-Folgeprodukte.

Die Abfangreaktionen von **1** und **3** führen – nach bisherigen Ergebnissen – zu vergleichbaren Produkten; unterschiedlich sind aber die relativen Produktbildungsgeschwindigkeiten. Somit läßt sich in Beantwortung einer weiteren eingangs gestellten Frage sagen, daß der Übergang von **1** nach **3** nicht mit einer prinzipiellen, sondern nur mit einer graduellen Änderung der Silaethen-Reaktivität verbunden ist. Beispielsweise führt die Einwirkung von DMB auf **1** bzw. **3** übereinstimmend zu einem Diels-Alder- sowie En-Reaktionsprodukt. Während jedoch **1** mit DMB bevorzugt unter $[2+4]$ -Cycloaddition reagiert, setzt sich **3** und DMB umgekehrt bereitwilliger unter En-Reaktion um¹⁷. Dies deutet im Sinne bisheriger Untersuchungen¹⁸ auf eine Erhöhung der Doppelbindungspolarität, d. h. der Lewis-Acidität beim Übergang von **1** nach **3**.

Die Bildung der Silaethen-Abfangprodukte erfolgt umso rascher, d. h. bei umso geringerer Konzentration des im Gleichgewicht mit $\text{R}'\text{Li}$ stehenden Silaethens, je höher der Überschuß des Silaethen-Fängers und je aktiver der Fänger hinsichtlich des Silaethens ist. Beispielsweise wächst im Falle der Umsetzungen von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ mit RLi zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{ClI}$ bei gegebenen Temperaturen der prozentuale Anteil an X/R -Austauschprodukten (also die Ge-

schwindigkeit der Reaktion von **3** mit RLi mit der Zutropfgeschwindigkeit von RLi zur $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CBr}$ -Lösung, d. h. der lokalen RLi -Konzentration; auch steigt er in der Reihe $\text{PhLi} < \text{BuLi} < \text{MeLi}$, was auf eine Reaktivitätszunahme der Fänger in Richtung $\text{PhLi} < \text{BuLi} < \text{MeLi}$ deutet¹⁹.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung der Untersuchungen mit Personal- und Sachmitteln. Herrn *M. Rogalli* danken wir für die Beteiligung an einigen Experimenten.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Wasser und Luft durchgeführt. Nach Literaturvorschriften wurden dargestellt: $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ ²⁰, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ ²¹. Spurenweise in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB) enthaltene und mit **3** rascher als DMB reagierende Verunreinigungen (insbesondere $(t\text{Bu})\text{MeC}=\text{O}$) wurden durch 2std. Erhitzen von DMB mit wenig $1 \cdot \text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ (\cong **29** mit SiMe_2 anstelle von SiPh_2)^{10,13} auf 100°C in schwerer flüchtige Produkte von **1** mit den Verunreinigungen übergeführt und reines DMB durch Abkondensation gewonnen.

NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q, δ -Werte gegen internes TMS (^1H , ^{13}C) bzw. externes TMS (^{29}Si). – Die Produkttrennungen erfolgten in einigen Fällen durch HPLC mit einem Gerät 830 der Firma Du Pont (Detektion durch UV bei 230 nm, durch Refraktometrie) sowie mit einem Gerät 600 der Firma Waters (Detektion durch UV bei 230 nm).

Molekülmassen (Tab. 2) sowie Zusammensetzungen der isolierten Verbindungen wurde anhand des M^+ -Peaks sowie dessen Isotopenmuster massenspektrometrisch (Varian CH 7) überprüft. C,H-Analysen einer Reihe von isolierten Verbindungen (lassen sich wegen Ph_2Si schlecht verbrennen) enthält Tab. 2.

Darstellung von Chlordiphenylsilan, Ph_2SiHCl : Man tropft zu einer auf $10-15^\circ\text{C}$ gekühlten und gut gerührten Lösung von 83.7 ml (0.83 mol) HSiCl_3 in 800 ml Et_2O innerhalb von 2 h 1.66 mol PhMgBr in 800 ml Et_2O . Nach weiteren 12 h wird Et_2O i. Ölpumpenvak. abkondensiert, der Rückstand in 250 ml Pentan aufgenommen und Ungelöstes (MgBrCl) abfiltriert. Die fraktionierende Destillation des Filtrats liefert bei $80-84^\circ\text{C}$ i. Hochvak. 130 g (0.60 mol; 73%) farbloses, öliges, sehr hydrolyseempfindliches Ph_2SiHCl . Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe²². – $^1\text{H-NMR}$ (Pentan): $\delta = 5.68$ (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz; SiH), 7.23 bis 7.63 (m, SiPh₂); (Et_2O): $\delta = 5.70$ (d, $J_{\text{HH}} = 1.7$; SiH), 7.20 bis 7.58 (m, SiPh₂).

Darstellung von Dibrombis(trimethylsilyl)methan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$: Man tropft innerhalb von 18 h zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 167 g (0.50 mol) CBr_4 und 150 ml (126 g, 1.2 mol) Me_3SiCl in 350 ml THF und 700 ml Et_2O 1.0 mol BuLi in 630 ml Hexan. Vom Reaktionsgemisch wird bei Raumtemp. alles i. Ölpumpenvak. Flüchtige entfernt, der verbleibende Rückstand in 100 ml Pentan gelöst und Ungelöstes abfiltriert (zweimal mit je 100 ml Pentan nachwaschen). Die fraktionierende Destillation des Filtrats i. Ölpumpenvak. liefert bei einer Badtemp. von $65-68^\circ\text{C}$ 127 g (0.40 mol, 80%) farbloses zähflüssiges $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$. Identifizierung durch Vergleich mit authentischer Probe³. – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O): $\delta = 0.294$; (C_6D_6): $\delta = 0.199$.

Darstellung von 4: Man hält eine Lösung von 8.91 g (17.80 mmol) **6** und 1.51 g (19.33 mmol) wasserfreiem KHF_2 in 200 ml Methanol 2.5 h unter Rückfluß. Nach Abkondensation des Solvens i. Vak. Aufnahme des Rückstandes in Pentan und Abfiltrieren von unlöslichen Salzen kristallisieren aus der eingeeengten Pentanlösung

6.96 g (15.8 mmol; 89%) farbloses **4**. — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — *Anmerkungen*: Erwärmen von 1.5 g (3.0 mmol) **6** und 1.0 g (7.9 mmol) AgF in 50 ml THF 12 h auf 60°C bzw. von 2.3 g (5.0 mmol) **5** und 0.70 g (6.8 mmol) ZnF_2 in 50 ml THF im Bombenrohr eine Woche auf 150°C führt laut $^1\text{H-NMR}$ nicht zu **4**, sondern zur Verbindung **14** (Isolierung durch fraktionierende

Destillation bei 110–120°C i. Hochvak.; Charakterisierung s. unten). KF setzt sich in Anwesenheit von [18]Krone-6 nicht mit **6** in siedendem Benzol bzw. THF um.

Darstellung von 5: Man tropft zu einer auf –15°C gekühlten Lösung von 2.1 g (5.0 mmol) **10** in 50 ml CCl_4 5.0 mmol Cl_2 in 25 ml CCl_4 . Nach Abkondensation aller flüchtigen Anteile (CCl_4 , HCl) bei Raumtemp. i. Vak. liefert die fraktionierende Destillation bei 130°C i. Hochvak. 2.0 g (4.4 mmol, 88%) farbloses, kristallines **5**. — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 6: a) Man tropft zu einer Lösung von 21 g (50 mmol) **10** in 50 ml CCl_4 2.54 ml (50 mmol) Br_2 in 25 ml CCl_4 . Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **6**, das nach Abkondensieren von CCl_4 i. Vak. erhalten wird. Umkristallisation aus Et_2O liefert 24 g (48 mmol; 96%) farbloses, kristallines **6**. — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

b) Man rührt eine auf –78°C gekühlte Lösung von 11.02 g (50.37 mmol) Ph_2SiHCl und 15.75 g (49.50 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 250 ml THF, die mit 5.8 g (250 mmol) feingeschnittenem Na versetzt wurde, 15 h, entfernt vom – nunmehr gelben – Reaktionsgemisch nicht umgesetztes Na, tropft zur Lösung (–78°C) 8.0 ml (160 mmol) Br_2 und erwärmt auf 0°C. Nach 2 h wird alles i. Hochvak. flüchtige (THF, HBr, Br_2) abkondensiert der verbleibende Rest bei Raumtemp. in Pentan aufgenommen, unlösliches (NaCl, NaBr) abfiltriert und Pentan wieder abkondensiert. Umkristallisation des Rückstands aus Et_2O bei –25°C liefert 12.63 g (25.3 mmol; 51%) **6** in farblosen Kristallen. — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — *Anmerkungen*: 1) Das Reaktionszwischenprodukt $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{HSi})\text{CNa}$ wird von Brom bei tiefer Temperatur (–78°C) rasch in **10** übergeführt, die Weiterbromierung von **10** zu **6** erfolgt erst um 0°C (vgl. a)). Lange Einwirkung von Br_2 auf **6** kann zur Spaltung der PhSi -Bindung führen ($\rightarrow \text{PhBr} + \text{BrSi}$). Der eingesetzte Überschuss an Br_2 dient zum Binden von möglicherweise dispers im Reaktionsgemisch verteiltem Na. — 2) Die Ausbeute an **6** wurde nicht optimiert; nach bisherigen Ergebnissen liegt sie bei Isolierung des Zwischenprodukts **10** (Weiterreaktion: vgl. a)) etwas höher. — 3) Die Darstellung von **6** kann auch mit Li anstelle von Na analog b), aber mit schlechterer Ausbeute (ca. 40%) erfolgen.

Darstellung von 7, 8: Man beläßt 0.30 g (0.60 mmol) **6** 3 d bei Raumtemp. in 2 ml $\text{H}_2\text{O}/5$ ml THF bzw. 6 h in 2 ml siedendem MeOH. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **7** bzw. **8**. Man kondensiert alles i. Vak. flüchtige ab und kristallisiert den Rückstand aus Et_2O um. Ausb. 0.24 g (0.56 mmol; 93%) **7** bzw. 0.24 g (0.54 mmol, 90%) **8** in farblosen Kristallen. — Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. — *Anmerkungen*: 1) **7** entsteht auch beim Erwärmen von **6** in wasserhaltigem MeOH. — 2) Die Halbwertszeit der Umwandlung von **6** in **8** beträgt in MeOH ca. 2 d bei Raumtemp. — 3) Bei Raumtemp. beobachtet man keine Umwandlung **6** \rightarrow **7** in H_2O -haltigem C_6H_6 oder Et_2O bzw. **6** \rightarrow **8** in MeOH-haltigem Et_2O bzw. **6** \rightarrow **9** in PhOH-haltigem THF.

Darstellung von 9, 18: Zu 0.20 mmol **27** in 4.5 ml Et_2O tropft man bei –78°C 0.20 mmol PhOLi, suspendiert in 5.5 ml Et_2O . Zur gebildeten hellgelben Suspension werden nach Erwärmen auf Raumtemp. 10.5 μl (0.20 mmol) Br_2 (A) bzw. 8.4 μl (0.20 mmol) MeOH (B) gegeben. Nach dem Austausch des Solvens gegen Pentan filtriert man von unlöslichem, kondensiert Pentan vom Filtrat ab und trennt den Rückstand nach Aufnahme in 0.5 ml MeOH/2.5 ml MeOH/Bu durch präparative HPLC [Säule: 250 \times 21.2 mm; Füllung: Zorbax ODS von DuPont; Fluß: 21 ml/min; mobile Phase MeOH/ H_2O (Gradient, konkav, Kurve 9) 94:6 bis 100:0 (nach 23 min). Retention im Falle A: 22.3 min (ca. 10% **9**), im Falle B: 19.0 min (ca. 65% **18**)]. — *Anmerkung*: **18** entsteht auch bei Einwirkung von PhOH auf **27** in Et_2O neben **15** in kleiner Ausbeute.

Tab. 2. Analysenwerte

Nr.	Summenformel (Namen ^a)	M_r	Ber.		Gef.	
			C	H	C	H
4	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BrFSi}_3$	439.6	51.91	6.42	53.05	6.79
5	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{BrClSi}_3$	456.0	50.05	6.52	49.93	6.15
6	$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Si}_3$	500.5	45.59	5.59	44.17	5.64
7	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrOSi}_3$	437.6	52.15	6.68	53.28	6.98
8	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{BrOSi}_3$	451.6	53.19	6.92	54.36	7.55
9	$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{BrOSi}_3$	513.7	58.45	6.47	b)	b)
10	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrSi}_3$	421.6	54.10	7.25	54.07	7.04
11	$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{BrSi}_3$	435.6	55.14	7.17	54.06	7.29
12	$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{BrSi}_3$	477.7	57.83	7.81	57.67	7.76
13	$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{BrSi}_3$	497.7	60.33	6.68	60.45	7.01
14	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{FSi}_3$	360.7	63.29	8.19	61.55	8.05
15	$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{BrSi}_3$	421.6	54.10	7.25	b)	b)
16	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{OSi}_3$	358.7	63.62	8.43	63.61	8.42
17	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{OSi}_3$	372.7	64.45	8.65	Lit. ⁶⁾	Lit. ⁶⁾
18	$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{OSi}_3$	434.8	69.06	7.88	70.36	8.16
19	$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Si}_3$	342.7	66.66	8.77	66.48	8.62
20	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Si}_3$	356.7	67.34	9.04	69.19	9.49
21	$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{Si}_3$	398.8	69.27	9.60	69.02	9.77
22	$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{Si}_3$	418.8	71.70	8.18	69.82	7.91
23	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Si}_3$	396.8	69.62	9.14	67.81	8.86
24	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{Si}_3$	370.8	68.03	9.24	70.20	9.40
25	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{Si}_3$	454.9	71.29	10.19	70.55	10.47
29	$\text{C}_{35}\text{H}_{47}\text{NSi}_4$	594.1	70.76	7.97 ^{c)}	72.25	8.28 ^{c)}
30	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Si}_3$	422.8	71.01	9.01	66.21	9.41
31	$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{Si}_3$	422.8	71.01	9.01	68.93 ^{d)}	9.22 ^{d)}
32	$\text{C}_{44}\text{H}_{66}\text{Si}_6$	763.5	69.22	8.71	68.97	8.78

^{a)} Brom(fluordiphenylsilyl)... (**4**), Brom(chlordiphenylsilyl)... (**5**), Brom(bromdiphenylsilyl)... (**6**), Brom(hydroxydiphenylsilyl)... (**7**), Brom(methoxydiphenylsilyl)... (**8**), Brom(phenoxydiphenylsilyl)... (**9**), Brom(diphenylsilyl)... (**10**), Brom(methyldiphenylsilyl)... (**11**), Brom(butyldiphenylsilyl)... (**12**), Brom(triphenylsilyl)... (**13**), (Fluordiphenylsilyl)... (**14**), (Bromdiphenylsilyl)... (**15**), (Hydroxydiphenylsilyl)... (**16**), (Methoxydiphenylsilyl)... (**17**), (Phenoxydiphenylsilyl)... (**18**), (Diphenylsilyl)... (**19**), (Methyldiphenylsilyl)... (**20**), (Butyldiphenylsilyl)... (**21**), (Triphenylsilyl)... (**22**), (3-Butenyldiphenylsilyl)bis(trimethylsilyl)methan, (**23**), 1-(Methyldiphenylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)ethan (**24**), 1-(Butyldiphenylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilyl)pentan (**25**), (Fluordiphenylsilyl)... (**26**), (Bromdiphenylsilyl)... (**27**), (Diphenylsilyl)... (**28**), ...[bis(trimethylsilyl)methyl]lithium. — ^{b)} MS (70 eV): **9**: $m/z = 514$ (M^+ ; 9% bez. auf $m/z = 73$); Isotopenmuster: m/z (%) = 512 (88, ber. 85.3), 513 (38, 37.4); 514 (100%, 100), 515 (41%, 41.0), 516 (17, 17.1), 517 (5, 4.4). **18**: m/z (%) = 407 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 100); Isotopenmuster: m/z (%) = 405 (90, ber. 87.5), 406 (31, 32.4), 407 (100, 100), 408 (34, 35.0), 409 (14, 14.8), 410 (3, 3.4). — ^{c)} Ber. N 2.36 Gef. N 2.42. — ^{d)} Isomer $(\text{Me}_3\text{Si})_2[\text{Ph}_2(\text{CH}_2=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{CH})\text{Si}]\text{CH}$.

Darstellung von 10 (gemeinsam mit G. Preiner und M. Rogalli): Man rührt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 12.33 g (56.41 mmol) Ph_2SiHCl und 17.94 g (56.41 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 150 ml THF, die mit 3.45 g (500 mmol) Li in kleinen Stücken versetzt wurde, 2 d, erwärmt auf Raumtemp. und filtriert überschüssiges Li ab. Nun werden zum -78°C gekühlten – Filtrat 2.95 ml (58 mmol) Br_2 getropft. Anschließend kondensiert man im Zuge des Erwärms der Reaktionsmischung auf Raumtemp. alles i. Hochvak. Flüchtige (THF, Br_2) ab, nimmt den Rückstand in Pentan auf, filtriert Unlösliches (LiBr, LiCl) ab und kondensiert Pentan wieder ab. Umkristallisation des verbleibenden Rest aus Et_2O liefert 17.25 g (40.88 mmol; 73%) farbloses **10**. – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. – *Anmerkungen*: 1) Die Darstellung von **10** kann auch mit Na anstelle von Li erfolgen. – 2) **10** bildet sich – in schlechteren Ausbeuten – auch gemäß: $\text{Ph}_2\text{SiHCl} + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2 + \text{BuLi} \rightarrow \mathbf{10} + \text{BuBr} + \text{LiCl}$ (keine **10**-Bildung bei Verwendung von PhLi anstelle von BuLi): Zu 2 mmol $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 10 ml THF/5 mmol Et_2O bei -115°C (A) bzw. 10 ml THF/5 mmol Et_2O bei -78°C (B) bzw. 15 ml THF bei -78°C (C) bzw. 15 ml Et_2O bei -78°C (D) werden zunächst 2 mmol BuLi in 1.5 ml Hexan, dann 2 mmol Ph_2SiHCl in 5 ml Et_2O getropft. Das auf Raumtemp. erwärmte Reaktionsgemisch enthält – laut $^1\text{H-NMR}$ – die Verbindung **10** mit **23** (A) bzw. **16** (B) bzw. **15** (C) bzw. **18%** (D) Ausb. neben $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBuBr}$. Man destilliert im Falle A alles i. Hochvak. bis 135°C Flüchtige ab. Umkristallisation des Rückstands aus Et_2O liefert 0.16 mmol (8%) **10**.

Darstellung von 11, 13, 24: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.25 g (0.50 mmol) **6** in 6 ml Et_2O tropft man 0.50 mmol MeLi in 2 ml Et_2O (A) bzw. 1.00 mmol MeLi in 4 ml Et_2O (B) bzw. 2.00 mmol PhLi in 2 ml Et_2O /1 ml C_6H_6 (C), anschließend im Falle C 1.05 mmol Br_2 . Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **11** bzw. **24** bzw. **13**. Man kondensiert im Zuge des Erwärms des Reaktionsgemischs auf Raumtemp. alles i. Hochvak. Flüchtige ab, löst den verbleibenden Rest in Pentan, trennt Unlösliches und dann Pentan ab. Es verbleibt praktisch reines **11** (A; nach Umkristallisation aus Et_2O 0.21 g, 0.48 mmol, 95%) bzw. **24** (B; nach Umkristallisation aus Et_2O 0.17 g, 0.47 mmol, 95%) bzw. **13** (C; nach Umkristallisation aus Et_2O 0.23 g, 0.47 mmol, 95%). – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. – *Anmerkungen*: Während äquimolare Mengen **6** und MeLi in Et_2O bei -78°C quantitativ zu **11** reagieren, wandeln sich äquimolare Mengen **6** und PhLi in Et_2O bei -78°C in 100% **27** um. Überschüssiges MeLi führt dann **11** in $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CLi}$ über, das von gebildetem MeBr selbst bei -78°C zu **24** methyliert wird (keine Bildung von **20** nach Zugabe von MeOH zur Lösung bei -78°C , vgl. hierzu Darstellung von **20**). Das aus **13** mit PhLi gebildete $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{PhSi})\text{CLi}$ wird auch bei Raumtemp. von PhBr nicht phenyliert (vgl. auch Darstellung von **25**). – 2) **11** entsteht auch aus **27** bei Zugabe zunächst von MeLi, dann von Br_2 .

Darstellung von 12, 21, 23, 25: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.25 g (0.50 mmol) **6** in 6 ml Et_2O tropft man 1.00 mmol BuLi in 3.0 ml Hexan, dann 1.05 mmol Br_2 (A) bzw. 0.50 mmol BuLi in 1.5 ml Hexan, dann nach 15 h bei -78°C 0.5 ml MeOH (B; vgl. Anmerkung 3) bzw. 1.00 mmol BuLi in 3 ml Hexan, dann nach 15 h bei Raumtemp. 0.5 ml MeOH (C). Laut $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung bei Raumtemp. bilden sich im Falle A 100% **12**, im Falle B 61% **17** und 20% **23**, im Falle C 69% **21** und 31% **25**. Man kondensiert alles i. Hochvak. Flüchtige ab, löst den verbleibenden Rest in Pentan, filtriert Unlösliches ab und kondensiert Pentan vom Filtrat ab. Die Reinigung von **12** (A) sowie die Abtrennung von **21**, **23** und **25** (B, C) erfolgt nach Lösen der gebildeten Gemische in 2 ml MeOH/2 ml *t*BuOMe durch präparative HPLC [Säule: 21.2 \times 250 mm; Füllung: Zorbax ODS von DuPont; mo-

bile Phase: MeOH/ H_2O (99:1) (A) bzw. MeOH/ H_2O (Gradient, konkav, Kurve 7) 93:7 bis 100:0 (nach 10 min) (B) bzw. MeOH/*t*BuOMe (Gradient, konkav, Kurve 9) 100:0 bis 85:15 (nach 16 min) (C); Fluß: 20 ml/min; Retention im Falle A: 13.4 min (86% **12**); im Falle B: 12.6 min (51% **17**), 14.7 min (17% **23**); im Falle C: 11.3 min (66% **21**), 15.4 min (29% **25**)]. – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. – *Anmerkungen*: 1) Zugabe von 0.5 mmol BuLi in Hexan, dann von 0.5 ml MeOH zu 0.3 mmol **6** in Et_2O bei -78°C führt – laut $^1\text{H-NMR}$ – zu 36% **12** und 64% **17**. – 2) Gemäß Anmerkung 1) wird $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BuSi})\text{CLi}$ von BuBr anders als $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CLi}$ von MeBr (vgl. Darstellung von **24**) bei -78°C nicht alkyliert. Butylierung erst um 0 $^{\circ}\text{C}$. – 3) Gemäß Anmerkung 1) bilden sich in Et_2O (-78°C) aus **6** und BuLi zunächst 36% **12** und 64% **27** (+ MeOH \rightarrow **17**); derartige Reaktionslösungen wandeln sich langsam unter Verbrauch von **12** in Lösungen um, die nach Zugabe von MeOH 61% **17** (aus **27** bzw. **15** + MeOH) und 20% **23** enthalten (**12** + **27** \rightarrow **23** + **15** + LiBr?). – 4) **21** bildet sich auch durch Zugabe von BuLi, dann MeOH zu **27** (aus **6** + PhLi) in quantitativer Ausbeute.

Darstellung von 14: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.30 g (0.60 mmol) **4** in 7 ml Et_2O werden zunächst 0.60 mmol PhLi in 0.5 ml C_6H_6 /2.5 ml Et_2O , dann 30 mmol H_2O in 1.5 ml THF getropft. Man erwärmt auf Raumtemperatur. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **14**. Das Solvens wird durch Pentan ersetzt, unlösliches abfiltriert und das Pentan abkondensiert. Es verbleibt praktisch reines **14** (nach Hochvakuumdestillation bei 110 – 120°C 0.20 g, 0.57 mmol, 95%). – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. – *Anmerkung*: **14** entsteht auch bei Einwirkung von AgF bzw. ZnF_2 auf **6**; vgl. Darstellung von **4**.

Darstellung von 15, 16, 17, 20, 22: Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.30 g (0.60 mmol) **6** in 7 ml Et_2O tropft man zunächst 0.60 mmol PhLi in 0.5 ml C_6H_6 /2.5 ml Et_2O , dann 6.0 mmol HBr in 5 ml Toluol (durch Bestrahlen von 6.0 mmol Br_2 in 5 ml Toluol) (A) bzw. 30 mmol H_2O in 1.5 ml THF (B) bzw. 0.5 ml MeOH (C) bzw. zunächst 0.60 mmol MeLi in 2 ml Et_2O , dann 0.5 ml MeOH (D) bzw. zunächst 0.60 mmol PhLi in 0.5 ml C_6H_6 /2.5 ml Et_2O , dann 0.5 ml MeOH (E). Laut $^1\text{H-NMR}$ des auf Raumtemp. erwärmten Reaktionsgemischs quantitative Bildung von **15**, **16**, **17**, **20** bzw. **22**. Es wird alles i. Ölpumpenvak. Flüchtige abkondensiert, der verbleibende Rest in Pentan aufgenommen, unlösliches abfiltriert und das Pentan abkondensiert. Es verbleibt praktisch reines **15** (A) bzw. **16** (B; nach Umkristallisation aus Et_2O 0.17 g, 0.47 mmol, 78%) bzw. **17** (C; nach fraktionierender Hochvakuumdestillation bei 120 – 130°C Badtemp. 0.19 g, 0.50 mmol, 83%) bzw. **20** (D) bzw. **22** (E; nach Umkristallisation aus Et_2O 0.20 g, 0.48 mmol, 80%). – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2. – *Anmerkungen*: 1) **15** entsteht auch durch Zugabe von 1.6 mmol HCl in 2 ml Et_2O anstelle von HBr in Toluol. – 2) **15** bildet sich auch aus **19** in Et_2O und Br_2 . – 3) Methanolzugabe zu einer auf -78°C gekühlten etherischen Lösung von 0.6 mmol **6**/0.6 mmol *t*Bu₃SiNa liefert **17**.

Darstellung von 19 sowie 28 (M = Li, Na)

a) Man rührt eine auf -78°C gekühlte Lösung von 1.41 g (6.44 mmol) Ph_2SiHCl und 2.06 g (6.47 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBr}_2$ in 30 ml THF, die mit 0.4 g (60 mmol) Li bzw. 0.7 g (30 mmol) Na in kleinen Stücken versetzt wurde, 2 d (Li) bzw. 15 h (Na), erwärmt auf Raumtemp. und filtriert überschüssiges Li bzw. Na ab. Die gelben Reaktionslösungen enthalten laut $^1\text{H-NMR}$ (vgl. Tab. 1) ausschließlich **28** (M = Li bzw. Na). Identifizierung der nicht isolierten Verbindungen auf dem Wege über Folgereaktionsprodukte mit H_2O (vgl. b) bzw. Br_2 (vgl. Darstellung von **10**). – Charakterisierung: Tab. 1.

Erzeugung und Nachweis des Silaethens $\text{Ph}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

b) Man versetzt die nach a) bereitete Lösung von **28** ($M = \text{Li}$, Na) in THF langsam mit 20 mmol H_2O in 10 ml THF. Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **19**. Die fraktionierende Hochvakuumdestillation (Badtemp. 160–190 °C) liefert 1.84 g (5.37 mmol, 85%) farbloses, kristallines **19**. – Charakterisierung, Analysen: Tab. 1, 2.

Darstellung von 26, 27 sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ ($X = \text{Me}$, Bu, Ph, OPh)

a) Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.40 g (0.80 mmol) **6** in 10 ml Et_2O 0.80 mmol PhLi in 0.5 ml $\text{C}_6\text{H}_6/2.5$ ml Et_2O (A) bzw. 0.80 mmol BuLi in 2 ml Hexan (B) bzw. 0.80 mmol MeLi in 3 ml Et_2O (C) bzw. 0.80 mmol $t\text{Bu}_3\text{SiNa}$ in 1.5 ml $\text{Et}_2\text{O}/1.5$ ml THF (D). Laut $^1\text{H-NMR}$ der mit MeOH versetzten Reaktionslösung (s.u.) quantitative Bildung von **27** im Falle A bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CNa}$ im Falle von D. Im Falle B entstehen 64% **27** und 36% **12**, im Falle C 100% **11**. Identifizierung von **27** erfolgte nach Zugabe von (i) HBr oder HCl in Form von **15**, (ii) MeOH in Form von **17**, (iii) RLi in Form von $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{RSi})\text{CLi}$ (vgl. Darstellung von **15**, **17** und c). – Charakterisierung von **27**: Tab. 1. – *Anmerkungen*: 1) Beläßt man **27** in Et_2O (A) 1 Woche bei -78°C und versetzt die Lösung dann mit MeOH, so bildet sich quantitativ **17**. **27** ist somit bei -78°C metastabil. Bei schrittweisem Erwärmen von **27** in Et_2O (A) beobachtet man ab -50°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Thermolyse⁸¹. – 2) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BrSi})\text{CNa}$ in Et_2O (D) thermolysiert – laut Reaktion mit MeOH (\rightarrow **17**) sowie $^1\text{H-NMR}$ – ab Raumtemperatur. – 3) Behandelt man wie im Falle A, B, C etherische, auf -78°C gekühlte Lösungen von **6** in Anwesenheit von $t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$ mit PhLi, BuLi bzw. MeLi, so bildet sich in quantitativer (PhLi, BuLi) bzw. kleiner, mit wachsender Azidmenge steigender Ausb. neben **11** (MeLi) ein Folgeprodukt des aus **27** hervorgehenden Silaethens **3** mit $t\text{Bu}_3\text{MeSiN}_3$ ($[2+3]$ -Cycloaddukt; für Einzelheiten vgl. Lit⁸¹). **27** ist somit auch im Falle der Einwirkung von BuLi und MeLi auf **6** in Et_2O einziges Primärprodukt.

b) Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.40 g (0.80 mmol) **6** in 10 ml THF 0.80 mmol PhLi in 0.5 ml $\text{C}_6\text{H}_6/2.5$ ml Et_2O (A) bzw. 0.80 mmol BuLi in 2 ml Hexan (B) bzw. 0.80 mmol MeLi in 3 ml Et_2O (C). Laut $^1\text{H-NMR}$ der mit MeOH versetzten Reaktionslösung (vgl. a) bilden sich im Falle A und B 100% **27**, im Falle C 57% **27** und 43% **11**. Identifizierung von **27**: vgl. a). – *Anmerkung*: **27** in THF zersetzt sich thermisch laut $^1\text{H-NMR}$ ab ca. 0°C .

c) Man tropft zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.40 g (0.80 mmol) **4** in 10 ml Et_2O 0.80 mmol PhLi in 0.5 ml $\text{C}_6\text{H}_6/2.5$ ml Et_2O . Laut $^1\text{H-NMR}$ quantitative Bildung von **26**. Identifizierung nach Zugabe von $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ in Form von **14** (vgl. Darstellung von **14**). – Charakterisierung: Tab. 1. – *Anmerkungen*: 1) **26** in Et_2O ist laut $^1\text{H-NMR}$ bei Raumtemp. metastabil. Bei schrittweisem Erwärmen von **26** in Et_2O beobachtet man ab 50°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch Thermolyse. – 2) Nach Ersatz des Diethylethers in der Et_2O -Lösung von **26** durch Benzol zersetzt sich **26** bereits bei Raumtemperatur.

d) Man tropft zu einer Lösung von 0.80 mmol **27** in Et_2O bei -78°C [gewonnen wie unter a) A) beschrieben] 0.80 mmol PhLi in $\text{Et}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ bzw. BuLi in Hexan bzw. MeLi in Et_2O . Es bildet sich in quantitativer Reaktion $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ ($X = \text{Ph}$, Bu, Me). Identifizierung nach Zugabe von (i) MeOH in Form von **20**, **21** bzw. **22**, (ii) Br_2 in Form von **11**, **12** bzw. **13** (vgl. Darstellung der betreffenden Verbindungen). – *Anmerkungen*: 1) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{BuSi})\text{CLi}$ ist auch aus **6** + 2 BuLi in Et_2O bei -78°C zugänglich. – 2) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{MeSi})\text{CLi}$ ist nicht aus **6** + 2 MeLi in Et_2O bei -78°C gewinnbar, da die Lithiumverbindung von anwesendem MeBr bei -78°C rasch methyliert wird. – 3) $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{Ph}_2\text{XSi})\text{CLi}$ ($X = \text{OPh}$) bildet sich offenbar aus **27** und PhOLi; vgl. Darstellung von **9**, **18**.

Darstellung von 29: Man erhitzt 8.0 mmol **26** in 16 ml Et_2O (vgl. Darstellung von **26**) zusammen mit 2.2 ml (8.4 mmol) $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in einem evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 2.5 d auf 40°C . Laut $^1\text{H-NMR}$ ca. 80proz. Bildung von **29**. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 ml MeOH (zur Überführung von restlichem $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ in $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH}$ und MeOSiMe_3) versetzt. Nach Abkondensieren aller im Hochvak. bei Raumtemp. flüchtigen Anteile kristallisiert man den Rückstand aus $\text{MeOH}/t\text{BuOMe}$ (Volumenverhältnis 1:1) um. 2.6 g (4.6 mmol, 55%) **2,3,4,4a-Tetrahydro-1,3,3-triphenyl-2,4,4-tris(trimethylsilyl)-2-aza-3-silanaphthalin (29)** in Form gelber Kristalle, Schmp. ca. 80°C (Zers.). – $^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , 25°C): $\delta = -0.550$ (s, SiMe_3), -0.033 (s, SiMe_3), 0.111 (sehr breit, NSiMe_3), 4.86 (m, >CH-), 5.29–5.46 (m, $=\text{CH-}$), 5.74–6.01 (m, 3 $=\text{CH-}$), 7.26–7.52/8.02/8.24–8.35 (m/m/m; Verhältnis 11:2:2; CPh, SiPh_2); (C_6D_6): $\delta = -0.414$ (s, SiMe_3), 0.157 (sehr breit, NSiMe_3), 0.247 (s, SiMe_3), 5.02 (m, >CH-), 5.37–5.52 (m, $=\text{CH-}$), 5.87–6.25 (m, 3 $=\text{CH-}$), 7.03–7.39/8.08/8.43–8.54 (m/m/m; Verhältnis 11:2:2; CPh, SiPh_2); (CDCl_3): $\delta = -0.527$ (s, SiMe_3), -0.021 (s, SiMe_3), 0.132 (sehr breit, NSiMe_3 ; bei -25°C Aufspaltung in drei Signale, d.h. gehinderte Rotation; bei $+70^\circ\text{C}$ Halbwertsbreite 1.8 Hz gegenüber 0.6 Hz für die anderen SiMe_3 -Signale), 4.89 (m, >CH-), 5.38–5.52 (m, $=\text{CH-}$), 5.79–6.04 (m, 3 $=\text{CH-}$), 7.26–7.55/8.05/8.23–8.34 (m/m/m; Verhältnis 11:2:2; CPh, SiPh_2). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 70°C): $\delta = 4.49$ (q, SiMe_3), 4.80 (q, SiMe_3), 5.06 (q, breit, NSiMe_3 ; bei Raumtemp. nicht beobachtbar, bei -25°C Aufspaltung in drei Signale bei $\delta = 0.74$, 5.40, 7.94, d.h. gehinderte Rotation), 21.16, (s, CSi_3), 38.56 (d, >CH-), 116.5/121.9/124.7/128.1/128.2/146.4 (d/d/d/d/s, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}-\text{N}$), 140.2/137.4/127.4/128.1 (s/d/d/d; $i/o/m/p$ -C von SiPh), 135.3/137.2/132.8/127.9 (s/d, breit/d, breit/d; $i/o/m/p$ -C von SiPh ; o/m -C bei Raumtemp. schlecht beobachtbar, bei -25°C Aufspaltung in jeweils zwei Signale, d.h. gehinderte Rotation), 140.9/129.7/127.3/130.2 (s/d/d/d, $i/o/m/p$ -C von CPh). – $^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3 , 70°C): $\delta = -14.89$ (SiPh_2), -1.23 (NSiMe_3 ; bei Raumtemp. schlecht beobachtbar), 2.45 (SiMe_3), 8.12 (SiMe_3). – Analysen: Tab. 2.

Thermolyse von 26 und 27 in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB): Man beläßt 1.0 mmol **27** in 25 ml Et_2O (aus 0.50 g, 1.00 mmol **6** + 1.00 mmol PhLi in Benzol/Ether, vgl. Darstellung von **27**) 3.5 d bei -78°C zusammen mit 1.13 ml (10 mmol) DMB (A) bzw. 2.26 ml (20 mmol) DMB (B) bzw. man erhitzt 0.05 mmol **26** in 0.5 ml Et_2O (vgl. Darstellung von **26**) zusammen mit 0.06 ml (0.53 mmol) DMB im evakuierten, abgeschlossenen Bombenrohr 20 h auf 50°C (C) bzw. 3 h auf 100°C (D). Laut $^1\text{H-NMR}$ bilden sich hierbei im Falle A, B ca. 30% **30** und 70% **31**, im Falle C, D ca. 53% **30** und 47% **31**, wobei **31** zu ca. 75% (A), 50% (B), 25% (C), 20% (D) in Form seines Folgeproduktes **32** vorliegt. Nach Abkondensation aller i. Ölumpenvak. flüchtigen Anteile des im Falle A gebildeten Reaktionsgemischs, Versetzen des verbleibenden Rests mit Pentan, Abfiltrieren unlöslicher Bestandteile und Abkondensieren des Pentans erfolgte die Trennung des verbleibenden Verbindungsgemisches nach Lösen in 3 ml MeOH/3 ml C_6H_6 durchpräparative HPLC [Säule: 21.2×250 mm; Füllung: Zorbax C8; mobile Phase: $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (97:3); Fluß: 20 ml/min; Retentionen: 8.7 min (**31** sowie dessen Isomerisierungsprodukt, vgl. Anmerkung), 9.6 min (**30**), 24.5 min (**32**)]. – *Anmerkung*: Gebildetes **31** lagert sich unter den Bedingungen der Produktaufarbeitung teilweise unter Doppelbindungsverschiebung in $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CHMe}-\text{CHMe}=\text{CH}_2)\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ um. Trennung des Gemischs nach Lösen in 2 ml C_6H_6 durch präparative HPLC [Säule: 21.2×250 mm; Füllung: Zorbax C8; mobile Phase: $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90:10); Fluß: 20 ml/min; Retentionen: 28.8 min (**31**, ca. 15%), 32.3 min (Umlagerungsprodukt, ca. 73%)].

3,4-Dimethyl-1,1-diphenyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (30): Farblose Kristalle, Schmp. 97°C. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = -0.044 (s, 2 SiMe₃), 1.82 (m, SiCH₂, 2 CH₃), 2.57 (m, CCH₂C), 7.22–7.32/7.48–7.59 (m/m, SiPh₂); (C₆H₆): δ = 0.084 (s, 2 SiMe₃), 1.77 (m, SiCH₂, 2 CH₃), 2.65 (m, CCH₂C), 7.11–7.21/7.61–7.72 (m/m, SiPh₂); (CDCl₃): δ = -0.084 (s, 2 SiMe₃), 1.69 (m, SiCH₂), 1.80 (m, 2 CH₃), 2.48 (m, CCH₂C), 7.23–7.33/7.46–7.57 (m/m, SiPh₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (q, 2 SiMe₃), 3.56 (s, Si₃C), 21.76/23.67 (q/q, CH₃/CH₃), 22.33 (t, SiCH₃), 35.13 (t, CH₂), 127.86/127.95 (s/s, >C=C<), 139.0/135.6/127.5/128.9 (s/d/d/d, i/o/m/p-C von SiPh₂). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -9.54 (SiPh₂), 2.91 (2 SiMe₃). — Analysen: Tab. 2.

[Bis(trimethylsilyl)methyl]/(3-methyl-2-methylen-3-butenyl)diphenylsilan (**31**): Farbloser Feststoff. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = 0.003 (s, 2 SiMe₃), 0.040 (s, Si₃CH), 1.75 (m, CH₃), 2.42 (m, SiCH₂), 4.72/4.92 (m/m, 2 =CH₂), 7.25–7.34/7.56–7.67 (m/m, SiPh₂); (C₆D₆): δ = 0.086 (s, 2 SiMe₃), 0.122 (s, Si₃CH), 1.75 (m, CH₃), 2.56 (m, SiCH₂), 4.27/5.09 (m/m, 2 =CH₂), 7.12–7.21/7.67–7.78 (m/m, SiPh₂); (CDCl₃): δ = -0.016 (s, 2 SiMe₃), 0.017 (s, Si₃CH), 1.79 (m, CH₃), 2.41 (m, SiCH₂), 4.76/4.96 (m/m, 2 =CH₂), 7.25–7.34/7.53–7.64 (m/m, SiPh₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (d, Si₃CH), 3.80 (q, 2 SiMe₃), 21.20 (q, CH₃), 21.94 (t, SiCH₂), 113.4/113.6 (t/t, 2 =CH₂), 137.5/135.9/127.2/128.9 (s/d/d/d, i/o/m/p-C von SiPh₂), 144.4/144.6 (s/s, >C=C<). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -8.01 (SiPh₂), 0.11 (2 SiMe₃).

[Bis(trimethylsilyl)methyl]/(2,3-dimethyl-1,3-butadienyl)diphenylsilan [Ph₂Si(CH=CHMe-CHMe=CH₂)-CH(SiMe₃)₂]: Farblose Kristalle, Schmp. 98°C. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = -0.093 (s, 2 SiMe₃), -0.049 (s, Si₃CH), 1.82/2.09 (m, 2 CH₃), 5.16 (m, =CH₂), 6.10 (m, =CH₂), 6.10 (m, =CHSi), 7.23–7.32/7.58–7.69 (m/m, SiPh₂); (C₆D₆): δ = 0.010 (s, Si₃CH), 0.037 (s, 2 SiMe₃), 1.89/2.09 (m/m, 2 CH₃), 5.10 (m, =CH₂), 6.24 (m, =CHSi), 7.12–7.21/7.67–7.78 (m/m, SiPh₂); (CDCl₃): δ = -0.017 (s, 2 SiMe₃), -0.068 (s, Si₃CH), 1.84/2.09 (m/m, 2 CH₃), 5.18 (m, =CH₂), 6.05 (m, =CHSi), 7.25–7.34/7.58–7.69 (m/m, SiPh₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 3.11 (q, 2 SiMe₃), 3.30 (d, Si₃CH), 21.40/22.20 (q/q, 2 CH₃), 113.7 (t, =CH₂), 122.9 (d, =CHSi), 138.6/135.4/127.6/128.8 (s/d/d/d, i/o/m/p-C von SiPh₂), 145.6/154.3 (s/s, 2 =C<). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -16.70 (SiPh₂), 0.22 (2 SiMe₃). — Analysen: Tab. 2.

3-[2,2-Diphenyl-3,3-bis(trimethylsilyl)-2-silapropyl]-4-methyl-1,1-diphenyl-6,6-bis(trimethylsilyl)-1-sila-3-cyclohexen (**32**): Farblose Kristalle, Schmp. 158°C. — ¹H-NMR (Et₂O): δ = -0.110/0.034 (s/s, 4 SiMe₃), 0.003 (s, Si₃C), 1.44/2.37 (m/m, 2 CH₂Si), 1.61 (m, CH₃), 2.44 (m, CCH₂C), 7.18–7.27/7.30–7.39/7.69–7.80 (m/m, 2 SiPh₂); (C₆D₆): δ = 0.064/0.116 (s/s, 4 SiMe₃), 0.037 (s, Si₃CH), 1.68/2.53 (m/m, 2 CH₂Si), 1.81 (m, CH₃), 2.61 (m, CCH₂C), 7.09–7.22/7.42–7.43/7.76–7.87 (m/m, 2 SiPh₂); (CDCl₃): δ = -0.102/0.028 (s/s, 4 SiMe₃), -0.006 (s, Si₃CH), 1.48/2.37 (m/m, 2 CH₂Si), 1.67 (m, CH₃), 2.37 (m, CCH₂C), 7.22–7.29/7.33–7.42/7.66–7.77 (m/m, 2 SiPh₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.83/4.06 (q/q, 4 SiMe₃), 3.61/3.76 (d/d, 2 Si₃C), 22.91 (q, CH₃), 23.00/28.68 (t/t, 2 CH₂Si), 35.11 (t, CH₂), 126.9/130.7 (s/s, 2 =C<), 137.4 und 138.9/135.5 und 135.9/127.3 und 127.4/128.7 und 129.0 (s + s/d + d/d + d/d + d, i + i/o + o/m + m/p + p-C von SiPh₂ + SiPh₂). — ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ = -9.72 (SiPh₂ im Ring), -8.92 (SiPh₂ in Kette), 0.14 (2 Me₃Si in Kette), 2.47 (2 SiMe₃ im Ring). — Analysen: Tab. 2.

Thermolyse von **29** in Anwesenheit von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (DMB): Man erhitzt 0.28 g (0.50 mmol) **29** und 0.60 ml (5.3 mmol)

DMB in 5 ml Et₂O im evakuierten und abgeschlossenen Bombenrohr 2 h auf 100°C. Laut ¹H-NMR bilden sich hier bei ca. 45% **30**, ca. 40% **31** sowie ca. 15% eines Isomeren von **29** [(2 + 2)-Cycloaddukt von **3** und Ph₂C=NSiMe₃, vgl. Lit.⁸⁾], wobei **31** zu ca. 20% in Form seines Folgeprodukts **32** vorliegt. Bezüglich der Charakterisierung von **30**, **31** und **32** vgl. vorstehenden Versuch.

CAS-Registry-Nummern

3: 117984-07-3 / **4:** 117984-08-4 / **5:** 117984-09-5 / **6:** 117984-10-8 / **7:** 117984-11-9 / **8:** 117984-12-0 / **9:** 117984-13-1 / **10:** 117984-14-2 / **11:** 117984-15-3 / **12:** 117984-16-4 / **13:** 117984-17-5 / **14:** 117984-18-6 / **15:** 117984-19-7 / **16:** 117984-20-0 / **17:** 68260-21-9 / **18:** 117984-21-1 / **19:** 117984-22-2 / **20:** 117984-23-3 / **21:** 117984-24-4 / **22:** 117984-25-5 / **23:** 117984-26-6 / **24:** 117984-27-7 / **25:** 117984-28-8 / **26:** 117984-29-9 / **27:** 117984-30-2 / **28** (Li): 117984-31-3 / **28** (Na): 117984-38-0 / **29:** 117984-32-4 / **30:** 117984-33-5 / **31:** 117984-34-6 / **32:** 117984-35-7 / (Me₃Si)₂[Ph₂(CH₂=CMeCMe=CH)Si]CH: 117984-37-9 / (Me₃Si)₂(Ph₂BrSi)CNa: 117984-36-8 / Ph₂SiHCl: 1631-83-0 / (Me₃Si)₂CBr₂: 29955-10-0 / Ph₂C=NSiMe₃: 17599-59-6 / KHF₂: 7789-29-9 / PhOLi: 555-24-8 / HSiCl₃: 10025-78-2 / CBr₄: 558-13-4 / ²⁹Si: 14304-87-1

- ¹⁾ 32. Mitteilung über ungesättigte Siliciumverbindungen. Zugleich 86. Mitteilung über Verbindungen des Siliciums und seiner Gruppenhomologen. 31. (85.) Mitteilung: N. Wiberg, G. Preiner, K. Schurz, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1988) 1468.
- ²⁾ N. Wiberg, G. Preiner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 343; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 328.
- ³⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2087.
- ⁴⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, G. Fischer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3505.
- ⁵⁾ N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1467.
- ⁶⁾ C. Eaborn, D. A. R. Happer, K. D. Safa, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) C50.
- ⁷⁾ C. Eaborn, D. A. R. Happer, P. B. Hitchcock, S. P. Hopper, K. D. Safa, S. S. Washburne, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) 309.
- ⁸⁾ N. Wiberg, M. Link, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- ⁹⁾ N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966.
- ¹⁰⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, G. Fischer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1055.
- ¹¹⁾ Die Ausbeute an **31** steigt auf Kosten der Ausbeute an **32** erwartungsgemäß mit wachsendem DMB-Überschuß; Temperaturerhöhung führt zur Zunahme der Ausbeuteverhältnisse **30:31** sowie **31:32**¹²⁾.
- ¹²⁾ N. Wiberg, G. Fischer und M. Link, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ¹³⁾ N. Wiberg, G. Preiner, G. Wagner, H. Köpf, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 1062.
- ¹⁴⁾ Unter besonderen Bedingungen (z. B. sperriges R, unpolares Solvens) könnte zudem LiX ausfallen, was dann wiederum eine Erhöhung der Konzentration des Silaethens und damit auch der Zersetzungsgeschwindigkeit von R'Li zur Folge hätte.
- ¹⁵⁾ N. Wiberg, H. Köpf, *J. Organomet. Chem.* **315** (1986) 9.
- ¹⁶⁾ N. Wiberg, G. Preiner, O. Schieda, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3518.
- ¹⁷⁾ Die aus **1** bzw. **3** mit DMB erhältlichen En-Reaktionsprodukte bilden mit **1** bzw. **3** [2 + 4]-Cyclofolfolgeprodukte (vgl. Gl. 5c). Die relative, auf die En-Reaktion bezogene Geschwindigkeit dieser Cycloaddition nimmt beim Übergang von **1** nach **3** stark zu.
- ¹⁸⁾ N. Wiberg, Ch.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2980.
- ¹⁹⁾ Die Ausbeuten der X/R-Austauschreaktion steigen mit dem Verhältnis der Geschwindigkeit der Reaktion von (Me₃Si)₂(Ph₂XSi)CLi + RLi (X/R-Austausch) und der Geschwindigkeit der Reaktion von (Me₃Si)₂(Ph₂XSi)CBr + RLi (Br/Li-Austausch).
- ²⁰⁾ N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **341** (1988) 145; *Chem. Ber.* **121** (1988) 581.
- ²¹⁾ L. Chan, E. G. Rochow, *J. Organomet. Chem.* **9** (1966) 231.
- ²²⁾ F. Metras, J. Valade, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1423.

[242/88]